

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-199170

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I  
H 01 M 10/40

技術表示箇所  
A  
Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全3頁)

(21)出願番号 特願平8-8881

(22)出願日 平成8年(1996)1月23日

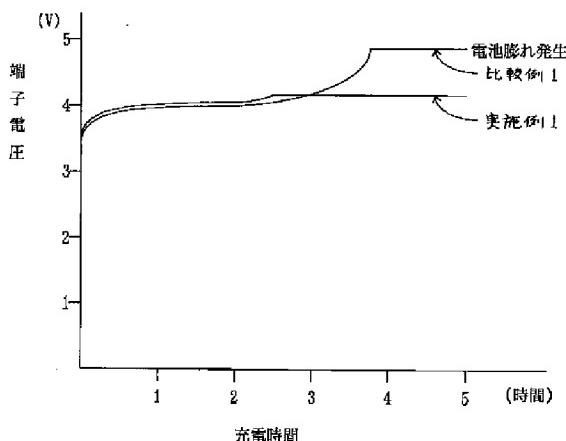
(71)出願人 000006688  
株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市城西町6番6号  
(72)発明者 吉久 洋悦  
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内  
(72)発明者 陳 芳瑜  
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【目的】 作動電圧が3.5Vを越える非水電解質電池が過充電をうけても、その機能が損なわれず、また発火、破裂の危険性を低減した非水二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極の作動電圧がLi/Li<sup>+</sup>電極基準で3.5~4.4ボルトであり、電解液または固体電解質中に芳香族アゾ化合物または芳香族アゾキシ化合物を含む非水二次電池とすることで、上記目的を達成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極の作動電圧が $\text{Li}/\text{Li}^+$  電極基準で3.5~4.4ボルトであり、電解液または固体電解質中に芳香族アゾ化合物または芳香族アゾキシ化合物を含むことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 電解質中に含まれる芳香族アゾまたはアゾキシ化合物の濃度が、0.1~2.0M/1である請求項1記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極にリチウムまたはリチウムを吸収放出可能な物質、例えばリチウム合金、炭素、遷移金属の酸化物やカルコゲン化合物を用い、電解質に有機電解液や非水の固体電解質を用いる非水電解質二次電池に関し、特に耐過充電性に優れた電池を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】非水電解質電池が過充電された場合、電解液の分解が起きる。分解された電解液の1部はガス化し、電池内の内圧を高める。その結果電池が膨れるか、安全弁が開く。電池が膨れたり安全弁が開くと、電池の機能が失われてしまい、最悪の場合外気や水分との接触により発熱を伴う負極の急激な酸化が起こり、電池の発火や破裂の原因になる。また、ガス化しない場合でも電解液の重合が起こり、電気抵抗の極めて高い物質が生成し、電池の内部インピーダンスを増大させる為、電池の機能が、失われてしまう。

【0003】従来、非水電解質電池に於て、過充電を受けた時に生じる不具合を防止する為、電解液にレドックス試薬を添加することが、特開平5-206571号公報に提案されている。上記公報に提案されているレドックス試薬はフェロセン、ニッケロセン、コバルトセンなどのメタロセンである。本メタロセンの酸化還元電位は、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対し1.7V~3.5Vである。従って上記提案のメタロセンの場合、3V系の電池には適用できるが、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  や $\text{LiMnO}_2$  等を正極活物質に用いた作動電圧が3.5Vを越える電池には、適用できなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術では達成されなかつた作動電圧が3.5Vを越える非水電解質電池が過充電をうけても、その機能が損なわらず、また発火、破裂の危険性を低減した電池を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、正極の作動電圧が $\text{Li}/\text{Li}^+$  電極基準で3.5~4.4ボルトであり、電解液または固体電解質中に芳香族アゾ化合物または芳香族アゾキシ化合物を含むことを特徴とする非水二次電池である。本発明の第2は、電解質中に含まれる

芳香族アゾまたはアゾキシ化合物の濃度が、0.1~2.0M/1である請求項1記載の非水二次電池である。

【0006】リチウムまたは、リチウム合金、炭素、酸化物やカルコゲン化合物を負極とする非水電解質電池が過充電された場合、前記の如く電解液が分解してガス化し、電池の内圧が上昇して安全弁が作動する。その時点で電池の機能が失われてしまう。この問題の対策の1つとして、前記の如く電解液中にメタロセンの如きレドックス試薬を添加する方法が提案されている。しかし作動電圧が3.5Vを越える電池に適用できるものがなかつたが、芳香族系のアゾまたはアゾキシ化合物をレドックス試薬として電解液中に添加することにより、作動電圧が3.5Vを越える電池に対しても適用できる事を見い出した。

## 【0007】

【発明の実施の形態】電解液または高分子固体電解質にアゾベンゼンやアゾキシベンゼン等の芳香族アゾ化合物またはアゾキシ化合物を溶解させておく。電解液中に添加されたアゾまたはアゾキシ化合物は、電解液中に溶解する。電池が過充電された時、正極において電解酸化される。正極で電解酸化された同化合物は電解液中を拡散し、負極に達してそこで電解還元され元の化合物に戻る。同化合物は正極と負極の間を往復して電解酸化還元を繰り返す。

【0008】芳香族アゾまたはアゾキシ化合物の酸化還元電位は、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対し4.3V~4.7Vであり、電解液が酸化分解される電位4.8~5.0Vより卑である。従って、過充電をされた場合でも電解液に変化は生ぜず、添加したアゾまたはアゾキシ化合物の酸化還元が繰り返されるだけである。

【0009】添加した化合物の電解酸化還元反応が充電電流の大きさに見合っていないなければならない。電解質に含まれる同化合物の濃度と電解電流の大きさを調べた結果、濃度としては0.1~2.0M/1が適当であることが分かった。

【0010】電解質に添加した芳香族アゾまたはアゾキシ化合物が、電池が過充電された場合、それ自身が電解酸化還元反応を繰り返すだけで、電解質の酸化分解を防止し、電池の機能停止や発火、破裂などの事故発生を防止する効果が大きい。

【0011】(実施例1) 正極活物質である $\text{LiCoO}_2$  粉末90重量部とアセチレンブラック粉末10重量部を混合する。該混合粉末95重量部とポリフッカビニリデンの10重量%NMP溶液50重量部を乳鉢にて混練し、アルミ箔上に塗布した。乾燥してNMP(N-メチルピロリトン)を除去した後、ロールプレスを行つた。プレス後の塗布層の厚みが100ミクロンになるよう、塗布量を調節し、これを正極とした。

【0012】負極活物質である人造黒鉛粉末95重量部

とポリフッカビニリデンの10%NMP溶液50重量部を乳鉢にて混練し、銅箔上に塗布した。乾燥してNMPを除去した後、ロールプレスを行った。プレス後の塗布層厚みが100ミクロンになるよう、塗布量を調節した。セパレータには、微孔性ポリエチレンフィルムを用いた。正極、セパレータ、負極を積層した後、電槽内に収納し、電解液である1MのLiPF<sub>6</sub>-EC/DEC溶液を注液した。電解液には予め0.5M/1のアゾキシベンゼンを溶解させておいた。注液後常用の方法により封口して電池とした。

【0013】本電池を電流密度0.5Cの充電レートで5時間の過充電を実施した。その結果を図1に示す。充電を開始して2.5時間後に電圧が4.2Vに達し、それ以降5時間まで電圧に変動が生じなかった。5時間後に於いても電池に膨れは認められず、その後の放電で正常な容量を示した。アゾキシベンゼンに換えてアゾベンゼンを添加した場合も同様の挙動を示した。

【0014】(比較例1)電解液にアゾキシベンゼンを溶解させなかったこと以外は電池の構成を実施例1と同一にした。又、過充電試験も実施例1と同様の条件にて実施した。その結果を図1に示す。充電開始後3.8時間で電池電圧は4.8Vに達し、それ以降一定の電圧を示した。電池には膨れが認められた。又、電池のインピーダンスが増大し、以降の放電、充電が不能になった。

【0015】(実施例2)正極および負極は実施例1と同様の方法で作製した。1Mのアゾキシベンゼンを溶解させたLiPF<sub>6</sub>-EC(エチレンカーボネート)/DEC(ジエチルカーボネート)溶液を含有させたPEO(ポリエチレンオキシド)から成る高分子固体電解質を正極または負極のどちらか一方に厚み50ミクロンにて塗布した。このように作製した正極および負極を高分子固体電解質の層が間に来るよう積層した。本積層体を電槽に収納した後、封口して電池とした。本電池を充電

レート0.2C、10時間充電の過重電試験を実施した。充電開始7時間後に電池電圧が約4.4Vに達し、それ以降は一定の電圧を示した。10時間経過後も電池に膨れは認められず、その後の放電でも正常な容量を示した。

【0016】(比較例2)高分子固体電解質中にアゾキシベンゼンを含有させなかったこと以外は実施例2と同一の電池構成にした。過充電試験も実施例2と同一の条件で実施した。充電開始8時間経過後に電池電圧が4.9Vに達し、以降は一定の電圧を示した。電池には膨れが認められた。又電池のインピーダンスが増大し、その後の放電充電が不能になった。

### 【0017】

【発明の効果】アゾベンゼンおよびアゾキシベンゼンに代表される芳香族アゾ化合物およびアゾキシ化合物はLi/Li<sup>+</sup>電極基準で約4.4Vに酸化電位をもつ、これは3.6~4.3Vで作動する正極より貴な電位であり充電に支障は生じない。又電解液の酸化分解電位4.8~5.0Vより卑である。従って電池が過充電されたときには自らが酸化されて電解質の酸化を防止する。又これらの物質は3.0V付近に還元電位を持つレドックス試薬であり、正極で酸化されたものは負極で還元されてもとに戻り、繰り返し働く。実際の試作電池でも有効に動作すると認められた。

【0018】リチウムイオン電池の過充電防止策は電池外に設置した保護回路に頼っているのが現状である。しかしこれにはスペースを必要とすること、高価であるという欠点がある。本発明は4V級電池を保護回路に依らずに過充電から保護できる効果があり、スペース不要、安価なことから工業的価値大なるものである。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水二次電池と従来電池を過充電した時の電圧挙動を比較した図である。

【図1】

